

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A6

(11)Publication number : 2002-233755

(43)Date of publication of application : 20.08.2002

(51)Int.Cl.

B01J 23/44
B01D 53/94
B01J 23/63
B01J 23/60
B01J 23/652
B01J 23/89
B01J 35/08
B01J 35/10

(21)Application number : 2001-032505

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 08.02.2001

(72)Inventor : TANI TAKAO
MORIKAWA AKIRA

(54) CATALYST FOR OXIDIZING SATURATED HYDROCARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve oxidation activity to saturated hydrocarbons in a low- temperature region, and also improve high-temperature durability by effectively using active spots reduced by grain growth of a noble metal.

SOLUTION: Pd is carried on a carrier mainly composed of hollow particles having an acidity in an appropriate range. Thereby, gas diffusibility into the carrier can be improved and the insides of the hollow particles can be used as a reaction field, which improves a contact probability between the carried Pd and a gas. Pd has a high oxidation activity to saturated hydrocarbons. When the acidity of the carrier is too low, the electron-donating of the carrier is increased, so that a Pd-O bonding force becomes too high, which lowers the oxidation activity. When the acidity of the carrier is too high, the electron- withdrawing the carrier is increased, so that the Pd-O bonding force becomes too low, which also lowers the oxidation activity.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-233755

(P2002-233755A)

(43) 公開日 平成14年8月20日 (2002.8.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 0 1 J 23/44	Z A B	B 0 1 J 23/44	Z A B A 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/94		23/60	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/63		23/89	A
23/60		35/08	A
23/652		35/10	3 0 1 F
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-32505(P2001-32505)

(22) 出願日 平成13年2月8日 (2001.2.8)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 谷 孝夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 森川 彰

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

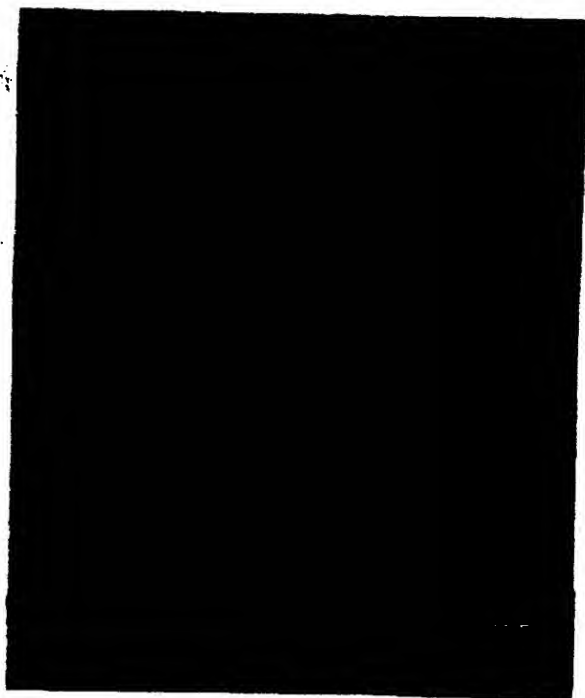
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 飽和炭化水素酸化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 低温域における飽和炭化水素の酸化活性を向上させるとともに、貴金属の粒成長によって少なくなった活性点を有効に利用することで高温耐久性をさらに向上させる。

【解決手段】 酸性度が適切な範囲の中空状粒子を主成分とする担体に、Pdを担持した。担体内部へのガス拡散性が向上し、かつ中空状粒子内部を反応場として利用するため、担持されているPdとガスとの接触確率が向上する。またPdは飽和炭化水素の酸化活性が高い。しかし担体の酸性度が小さすぎると、担体の電子供与性が強くなってPd-O結合力が強くなりすぎて酸化活性が低下し、担体の酸性度が大きすぎると担体の電子吸引力が強くなってPd-O結合力が弱くなりすぎると酸化活性が低下する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中空状粒子からなる酸化物担体と、該酸化物担体に担持された少なくとも Pd と、からなることを特徴とする飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 2】 前記酸化物担体は、Al, Ti, Zr 及び Hf から選ばれる少なくとも一種の金属の氧化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 3】 前記酸化物担体は Al_2O_3 を主成分とすることを特徴とする請求項 2 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 4】 前記酸化物担体の殻厚が 50nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 5】 前記酸化物担体の粒径が $5\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

*

n

$$E = \sum_{i=1}^n \{ M_i \text{ の酸化還元電位} \times (M_i \text{ のモル数} / \text{全金属元素のモル数}) \}$$

i=1

【請求項 10】 前記酸化物担体は Al_2O_3 を主成分とし、Al より酸化還元電位が低いアルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期律表第 3A 族元素から選ばれる少なくとも一種の元素を Al に対して 10 モル% 以上含まないことを特徴とする請求項 9 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 11】 前記酸化物担体はアルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期律表第 3 族元素から選ばれる少なくとも一種の元素を Al に対して 2 モル% 以上含まないことを特徴とする請求項 10 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、飽和炭化水素を酸化して分解する触媒に関する。本発明の触媒は、自動車排ガスの浄化、工場排ガスの浄化などに有用であり、酸化浄化が困難とされているメタンの酸化浄化にも用いることができる。

【0002】

【従来の技術】 自動車の排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒として、従来より三元触媒が広く用いられている。この三元触媒は、アルミナなどの多孔質担体に白金 (Pt) などの貴金属を担持してなり、理論空燃比近傍で CO, HC 及び NO_x を効率よく浄化することができる。

【0003】 ところで三元触媒に担持されている貴金属は、その活性化温度より低い温度域では触媒反応が生じない。そのためエンジン始動時など低温域の排ガス中では三元触媒が十分に機能せず、HC の排出量が多いという不具合があった。またコールドスタート時には、空燃比が燃料リッチ雰囲気とされる場合が多く、排ガス中の HC 量が多いということも上記不具合の一因である。

【0004】 そこで三元触媒の低温活性の向上が課題と

* 【請求項 6】 前記酸化物担体の比表面積が $30m^2/g$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 7】 前記酸化物担体の細孔容積が $2cc/g$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

【請求項 8】 前記 Pd の担持量が 0.5~15 重量% であることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。

10 【請求項 9】 前記酸化物担体を構成する n 種の金属元素 M_1, M_2, \dots, M_n の平均酸化還元電位 E が $-1.7 < E < -1.5$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の飽和炭化水素酸化用触媒。ここで平均酸化還元電位 E は数 1 式で与えられる値である。

【数 1】

20 なり、例えば触媒をエンジン直下に配置することが行われている。このようにすれば排ガスの熱が速やかに触媒に伝わるため、活性化温度までの昇温を速やかに行うことができる。また触媒の排ガス流の上流側端部に貴金属を高濃度に担持することも行われている。上流側端部は下流側に比べて早期に活性化温度まで上昇し、活性化温度まで上昇した上流側端部では反応が活発に起こるため、その反応熱によって触媒の下流側も速やかに昇温され、触媒全体として低温域における活性が向上する。

30 【0005】 HC の中でもオレフィン系炭化水素は比較的浄化しやすいが、飽和炭化水素はオレフィン系炭化水素に比べて浄化しにくく、中でもメタンは特に酸化浄化しにくい飽和炭化水素である。そこでメタンを浄化できる触媒の開発が進められ、触媒金属としてパラジウム (Pd) が有効であることがわかっている。そして例えば特開平 11-137998 号公報には、アルミナ担体に Pd と、Ru, Ir 及び Cu から選ばれる少なくとも一種が担持され、メタン浄化能を示す触媒が開示されている。また特開平 7-053976 号公報には、Pd と Co の共沈物を触媒金属として用いたメタン酸化用触媒が開示されている。

40 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記した手段を用いても、低温域の排ガスにおける HC の浄化はまだ不十分であり、さらなる低温活性化の向上が求められている。

【0007】 また特開平 11-137998 号公報に開示された触媒では、700℃ 以上の高温耐久試験を行うと Pd が大きく粒成長し、活性の劣化が著しいという問題がある。

【0008】 そして特開平 7-053976 号公報に開示の触媒では、担体を用いていないため Pd と Co の共沈物中の粒子が粗大化し、とりわけ耐久試験後の活性低下が大きいと

いう不具合がある。また同公報には、共沈物にバインダーを加えてスラリー状とし、ハニカム形状のアルミナ、マグネシア、コーゼライトなどの耐火性基材に塗布してから使用してもよいと記載されている。しかしこの場合もPdとCoの共沈物はアルミナなどの基材表面に乗っている状態であり、担持されている状態ではないため、基材と共沈物との間の相互作用が弱く粗大化による耐久試験後の活性低下が著しい。

【0009】そこで本願発明者らは、鋭意研究の結果、酸化物担体に貴金属とFe, Co, Ni, Snなどの遷移金属とを担持した触媒を開発した。この触媒によれば、貴金属と遷移金属を複合担持することにより、互いの粒成長を抑制し合うため活性が向上するとともに高温耐久性が向上する。また一部の貴金属と遷移金属とが複合体を形成すると考えられ、貴金属の熱安定性が向上する。

【0010】さらに遷移金属は貴金属に比べ酸化物の安定性が高く、貴金属酸化物が分解するような高温域では遷移金属酸化物中の格子酸素を放出するため、遷移金属酸化物が貴金属近傍に存在することにより、貴金属上に活性酸素を供給でき、炭化水素の酸化活性を維持できる。

【0011】ところがこの触媒においては、800℃程度の耐久試験では良好な結果を示したが、900℃以上の耐久試験を行うと活性が低下することが明らかとなった。また貴金属としては、飽和炭化水素の酸化活性が特に高いPdが最も望ましいことがわかっている。ところが活性種である金属Pd又はPdOは粒成長しやすく、Pdを担持した上記触媒においては、800℃の耐久試験後にはPdの粒径が10nm以下であったものが900℃で耐久試験を行うと20~30nmに粒成長することも明らかとなった。

【0012】本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、低温域における飽和炭化水素の酸化活性を向上させるとともに、貴金属の粒成長によって少なくなった活性点を有効に利用することで高温耐久性をさらに向上させることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の飽和炭化水素酸化用触媒の特徴は、中空状粒子からなる酸化物担体と、酸化物担体に担持された少なくともPdと、からなることにある。

【0014】酸化物担体は、Al, Ti, Zr及びHfから選ばれる少なくとも一種の金属の酸化物であることが望ましく、 Al_2O_3 を主成分とすることが特に望ましい。また殻厚が50nm以下であること、粒径が5 μm 以下であること、比表面積が30 m^2/g 以上であること、細孔容積が2cc/g以上であることが望ましい。

【0015】さらに、Pdの担持量が0.5~15重量%であることが望ましい。

【0016】また酸化物担体を構成するn種の金属元素 $M_1, M_2 \cdots M_n$ の平均酸化還元電位Eが $-1.7 < E < -1.5$ の

範囲にあることが望ましい。ここで平均酸化還元電位Eは数1式で与えられる値である。

【0017】このようなEをもつ酸化物担体は、 Al_2O_3 を主成分とし、Alより酸化還元電位が低いアルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期律表第3族元素から選ばれる少なくとも一種の元素をAlに対して10モル%以上含まないことが望ましく、2モル%以上含まないことがさらに望ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の触媒は、中空状粒子からなる酸化物担体と、酸化物担体に担持された少なくともPdと、から構成される。

【0019】中実状のアルミナ粒子は、通常粒径が数 μm で内部に10nm程度の細孔を有する凝集体を形成している。したがってこのような中実状のアルミナ粒子からなる粉末を酸化物担体として用い、それに貴金属を担持した触媒の場合には、大部分の貴金属は凝集体の内部に担持される。しかしこの触媒に高速で排ガスが導入されると、排ガスは凝集体の細孔の内部にまで十分に拡散することが困難であるために、凝集体内部に担持されている貴金属を有効利用することができない。

【0020】しかし本発明では中空状粒子からなる酸化物担体を用いている。したがって担体内部へのガス拡散性が向上し、かつ中空状粒子内部を反応場として利用できるため、担持されている触媒金属とガスとの接触確率が向上し活性がさらに向上する。

【0021】そして本発明では、酸化物担体に少なくともPdを担持している。Pdは飽和炭化水素の酸化活性が特に高いので、上記した中空状粒子との相乗効果によって低温域からきわめて効率よく飽和炭化水素を酸化することができる。

【0022】例えばメタンがPdによって酸化される反応は、PdあるいはPdOに吸着又は結合している活性酸素によって進行すると推測される。したがってPd-Oの結合状態が触媒活性の重要な因子となると考えられる。つまりPd-O結合力が強すぎると酸素の反応性が低下し、弱すぎるとメタンが酸素と反応する温度に達するまで酸化反応に必要な酸素をPd上に保持するのが困難となり活性が低下すると考えられる。金属Pdの場合にも、酸化反応時には表面に酸素が吸着されると考えられるので、基本的な機構は同様である。

【0023】そしてPd-Oの結合状態は、担体の酸性度に大きく影響されることが明らかとなった。つまり担体の酸性度が小さすぎると、担体の電子供与性が強くなってPd-O結合力が強くなりすぎ、担体の酸性度が大きすぎると担体の電子吸引力が強くなってPd-O結合力が弱くなりすぎることがわかった。したがってPdを担持する場合には、担体の酸性度が重要である。

【0024】担体の酸性度の一つの尺度として、金属元素の酸化還元電位が挙げられる。酸化還元電位が低いほ

10

20

30

40

50

ど酸性度が低く、酸化還元電位が高いほど酸性度が高い。そこで本発明の飽和炭化水素酸化用触媒に用いる酸化物担体としては、酸化物担体を構成する n 種の金属元素 $M_1, M_2 \cdots M_n$ の平均酸化還元電位 E が $-1.7 < E < -1.5$ の範囲にあることが望ましい。なお平均酸化還元電位 E は数1式で与えられる値である。

【0025】平均酸化還元電位 E が -1.7 以下であると酸性度が低くなりすぎ、 -1.5 以上であると酸性度が高くなりすぎるので、いずれも好ましくない。平均酸化還元電位 E を上記範囲とすることで、酸化物担体の酸性度を最適な範囲とすることができ、担持されるPdの活性を最大に発現させることができる。

【0026】平均酸化還元電位 E が上記範囲にある金属元素としては、Al, Ti, Zr及びHfが存在するので、これらから選ばれる少なくとも一種の酸化物を主成分とする酸化物担体を用いるとよい。中でも、中空状粒子を容易に製造でき、かつ肉薄の中空粒子を製造できることから、 Al_2O_3 を主成分とした酸化物担体を用いることが特に望ましい。

【0027】しかし Al_2O_3 を主成分とした酸化物担体とする場合、Alより酸化還元電位の低い元素が多量に含まれると、上記の平均酸化還元電位 E が -1.7 以下となる場合がある。したがってAlより酸化還元電位の低い元素は、10モル%未満とする必要がある。さらに、Alより酸化還元電位の低い元素の含有量が10モル%未満であっても、平均酸化還元電位 E が -1.7 に近いと好ましくないもので、これらの元素の含有量は2モル%未満とすることがより望ましい。なおAlより酸化還元電位の低い元素としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び周期律表第3族元素が例示される。

【0028】例えば第3族元素であるLaを Al_2O_3 に添加すると、 Al_2O_3 担体の耐熱安定性が向上することが知られている。しかしPdを担持する場合には、Laを多く添加しすぎると平均酸化還元電位 E が低くなり、酸性度が低くなって上記したように酸化活性が低下してしまう。したがってLaを添加する場合には、10モル%以下とするのが好ましく、2モル%以下とするのが特に望ましい。

【0029】また Al_2O_3 を主成分とした酸化物担体とする場合、Alより酸化還元電位の高い元素が1モル%以上含まれると、上記の平均酸化還元電位 E が -1.5 以上となる場合がある。したがってこれらの元素は不純物レベルとみなせる1モル%未満とすることが望ましい。もしAlより酸化還元電位の高い元素の混入が不可避であれば、Alと酸化還元電位が近くかつ極端には高くないものがよく、Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Hf, Ta, Tl及びPbから選ばれる少なくとも一種とするのがよい。中でもAlとの酸化還元電位の差が1V以内であるTi, V, Cr, Mn, Zn, Zr, Nb, Hf及びTaが好ましい。なお不可避の不純物元素の量が多くなると比表面積が低下する場合があるので、0.1モル%以

下とすることが望ましい。このような微量元素の添加により、 Al_2O_3 を主成分とした酸化物担体の酸化活性が向上する場合がある。

【0030】中空状粒子からなる酸化物担体では、中空粒子とすることにより大きな一次粒子径と大きな比表面積との両立が可能となり、触媒担体として好適である。なお中空状とは内部空間を有していることをいい、内部空間と外部空間の間の殻は開口部を有することが望ましい。内部空間の数に制限はないが、内部空間の占める容積が大きい多孔質体ほど好ましい。

【0031】中空状粒子からなる酸化物担体の比表面積は殻厚にほぼ反比例し、殻厚が大きすぎると比表面積が小さくなる。したがって殻の厚さは100nm以下であることが望ましく、50nm以下であることが特に望ましく、20nm以下であることがさらに望ましい。殻の厚さを100nm以下とすることにより、触媒担体として好ましい比表面積を確保することができる。

【0032】また中空状粒子の外径が50nm～5 μ mであり、外径に対する内径の比が0.5～0.99であることが望ましい。これにより殻の厚さをきわめて薄くすることができ、30m²/g以上の比表面積を有する中空状粒子とすることができる。外径が50nmより小さくなると中空部が存在しなくなり、現在の技術では外径が5 μ mを超える中空粒子を製造することは困難である。そしてこのような中空状粒子は100nmオーダーの細孔構造をもち、これがガス拡散に有効に寄与すると考えられる。さらに、中空状粒子の細孔容積は2cc/g以上であることが望ましい。これによりガス拡散性と反応場としての機能がさらに向上する。

【0033】上記した中空状粒子を製造する方法を、 Al_2O_3 からなる中空状粒子を製造する場合で説明する。まず、アルミニウムを主成分とする化合物を含む水溶液が有機溶媒中に分散してなるW/O型エマルジョンが調製され、そのW/O型エマルジョンが噴霧燃焼されて中空状粒子からなるアルミナ粒子が製造される。

【0034】W/O型エマルジョンの噴霧燃焼では、エマルジョン中の一つの分散水滴の径(数nm～数 μ m)が一つの反応場の大きさとなる。つまり噴霧されたミスト中では、エマルジョン中の分散粒子は有機溶媒からなる油膜に覆われた水相からなるアトマイズ粒子となり、一旦着火されると油膜の燃焼が誘発される。この発熱によって、高温に晒されたアトマイズ粒子内部の水相中の金属が酸化されて酸化物粉末が生成する。アトマイズ粒子は微細であるため、それぞれの粒子間で温度分布が発生するのが抑制でき、均質な複合酸化物粉末が得られる。また、非晶質の複合酸化物粉末も容易に製造することができる。

【0035】そしてW/O型エマルジョンの分散粒子がAl元素を主成分としているので、噴霧燃焼により殻厚が数十nmと非常に肉薄で多孔質の中空粒子が形成される。

現時点ではこの原因は明らかではないが、Alイオンの表面酸化膜形成速度が大きいために、粒子収縮の小さい段階で粒子表面に表面酸化膜が形成され、結果として非常に殻の肉薄な多孔質中空体になると推定される。

【0036】W/O型エマルジョンの噴霧燃焼では、上記のように一つの分散水滴径が一つの反応の場となるが、エマルジョン中の分散水滴径が100nmよりも小さいと表面酸化膜形成前に粒子が完全に収縮してしまい、中空状とはならないため好ましくない。一方、分散水滴径が10 μ mよりも大きいと、反応場が大きくなりすぎて不均質になる可能性があり好ましくない。エマルジョン中の分散水滴径が100nm~10 μ mの範囲であれば、製造される中空状粒子の外径が50nm~5 μ mとなる。

【0037】また噴霧燃焼時の燃焼温度は1000℃以下、さらには700~900℃とすることが望ましい。燃焼温度が900℃を超えると生成物の一部が粒成長して結晶質の粉末となり、比表面積が低下する場合がある。また燃焼温度が低すぎると、有機成分が完全に燃焼せず、炭素成分が残留するおそれがある。さらにW/O型エマルジョン中の分散水滴における金属濃度は、金属換算で0.2~2.4モル/Lとするのが望ましい。濃度がこの範囲より低いと中空状粒子となりにくく、溶解度からこの範囲より高い濃度とすることは困難である。

【0038】W/O型エマルジョンは、金属塩の水溶液と有機溶媒とを分散剤を介して攪拌することで形成できる。使用する有機溶媒としては、ヘキサン、オクタン、クロシン、ガソリンなど、水溶液とW/Oエマルジョンを形成可能な有機溶媒であればよい。また使用する分散剤の種類および添加量は特に限定されない。カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれでもよく、水溶液、有機溶媒の種類および必要とするエマルジョンの分散粒子径に応じて、分散剤の種類および添加量を変化させればよい。

【0039】W/Oエマルジョンの噴霧燃焼雰囲気は特に限定しないが、酸素が充分でないと不完全燃焼によって有機溶媒中の炭素成分が残留する恐れがある。したがって、エマルジョン中の有機溶媒が完全燃焼できる程度の酸素（空気）を供給することが望ましい。

【0040】このような中空状粒子からなる酸化物担体にPdを担持した本発明の触媒では、Pdがある程度高分散の状態が存在し、かつそれが有効に作用するために高活性が発現する。そして900℃程度の高温での耐久後にはPdがある程度粒成長するが、本発明の触媒では担体との相互作用によりPdの活性が高く、また担体の構造的に活性点を有効利用できるため、粒成長による活性点の低下を補っても余りある。したがって高温となる条件下でも用いることができ、高温用飽和炭化水素酸化触媒として有用である。

【0041】Pdの担持量は少しでも担持されていればそれなりの活性が認められるが、触媒全体の0.5~15重量

%の範囲とすることが望ましい。Pdの担持量がこの範囲より少ないと分散性が低下するとともに飽和炭化水素の酸化活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコスト面で不具合が生じる。

【0042】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0043】（実施例1）市販硝酸アルミニウム9水合物を脱イオン水に溶解させて作製した2モル/Lの硝酸アルミニウム水溶液を水相とした。

【0044】有機溶媒には、市販のクロシンを用い、分散剤としては、第一工業製薬製「ソルゲン90」を用いた。分散剤の添加量はクロシンに対して1~5重量%とした。この分散剤入りのクロシンを油相とし、水相/油相=40~70/60~30（体積%）となるように混合した。混合溶液を、ホモジナイザを用いて1000~20000rpmの回転数で5~30分間攪拌することにより、W/O型エマルジョンを得た。なお、光学顕微鏡観察の結果から、上記のエマルジョン中の分散粒子径は、約1~2 μ mであった。

【0045】上記で作製したW/O型エマルジョンを、特開平7-81905号に記載のエマルジョン燃焼反応装置を用いて噴霧し、油相を燃焼させるとともに水相に存在するAlイオンを酸化して、中空状粒子からなるAl₂O₃粉末を合成した。

【0046】この合成は、噴霧したエマルジョンが完全燃焼し、かつ火炎中央部温度が約800℃の一定温度になるように、エマルジョンの噴霧流量、空気量（酸素量）などを制御した状態でおこなった。得られた粉末を反応管後部に設置したバグフィルターで回収した。さらに、得られた粉末には未燃焼の炭素成分が付着している可能性があるため、大気中にて800~1000℃で1~10時間の熱処理を行った。

【0047】得られた酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.66V、BET比表面積が50m²/g、殻厚が約10nm、平均粒径が0.6 μ m、細孔容積が4cc/gであった。

【0048】次に所定濃度の硝酸パラジウム水溶液に上記酸化物粉末の所定量を混合し、蒸発・乾固後、大気中にて300℃で2時間焼成してPdを担持した。Pdの担持量は、酸化物粉末120gに対して5gである。得られた触媒粉末を圧粉成形後粉砕して、粒度0.5~1mmのペレット状に整粒し、ペレット触媒とした。

【0049】（実施例2）硝酸アルミニウムと硝酸亜鉛の混合水溶液（モル比Zn/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.58Vであった。

【0050】（実施例3）硝酸アルミニウムと硝酸クロムの混合水溶液（モル比Cr/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.58Vであった。

【0051】（実施例4）硝酸アルミニウムとオキシ硝酸ジルコニウムの混合水溶液（モル比Zr/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.65Vであった。

【0052】（実施例5）硝酸アルミニウムと四塩化チタンの混合水溶液（モル比Ti/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.65Vであった。

【0053】（実施例6）硝酸アルミニウム、オキシ硝酸ジルコニウム及び四円かチタニウムの混合水溶液（モル比Zr/Ti/Al=0.05/0.05/1.00）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.65Vであった。

【0054】（実施例7）硝酸アルミニウムと硝酸ニッケルの混合水溶液（モル比Ni/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.53Vであった。

【0055】（実施例8）硝酸アルミニウムと硝酸鉄の混合水溶液（モル比Fe/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.55Vであった。

【0056】（実施例9）硝酸アルミニウムと硝酸コバルトの混合水溶液（モル比Co/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.54Vであった。

*【0057】（実施例10）硝酸アルミニウムと硝酸ランタンの混合水溶液（モル比La/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.74Vであった。

【0058】（実施例11）硝酸アルミニウムと硝酸クロムの混合水溶液（モル比La/Al=0.02）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.68Vであった。

【0059】（実施例12）硝酸アルミニウムと硝酸銅の混合水溶液（モル比Cu/Al=0.10）を水相としたこと以外は実施例1と同様にして酸化物粉末を調製し、同様にペレット触媒を得た。なお酸化物粉末の粒子は中空状をなし、その金属元素の平均酸化還元電位Eは-1.48Vであった。

【0060】（比較例1）酸化物粉末として市販の中実Al₂O₃粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にしてペレット触媒を調製した。なお市販の中実Al₂O₃粉末の平均酸化還元電位Eは-1.66Vである。

【0061】＜試験・評価＞図1に、実施例1で合成された酸化物粉末の粒子のTEM像を示す。この粒子は、粒径がサブミクロンで殻厚約10nmの、開口部を有する中空体である。またこの粒子のBET法で測定された比表面積は50m²/gであり、Hg圧入法で測定された細孔容積は4cc/gであった。

【0062】実施例2～12で合成された酸化物粉末の粒子についても同様に測定を行ったところ、組成によって若干変動がみられたものの、殻厚は約10～20nmの範囲にあり、それに伴い比表面積は30～50m²/g、細孔容積は2.5～4cc/g、平均粒径は0.5～0.9μmの範囲にあった。またいずれの粒子も、実施例1と同一の外観を有する中空状粒子であった。

【0063】次にそれぞれのペレット触媒を常圧流通式の耐久試験装置に配置し、表1に示すリーングスを5分間、リッチガスを5秒間の条件で交互に流通させながら、触媒入りガス温度900℃で5時間保持する耐久試験を行った。モデルガスの空間速度はそれぞれ10,000h⁻¹である。

【0064】

【表1】

	C ₂ H ₄ (ppm)	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
リッチ	800	0.1	10	5	0.2	3	残部
リーン	800	0.1	10	0	5.0	3	残部

【0065】そして耐久試験後の各ペレット触媒0.5gを常圧流通式反応装置に配置し、リーン定常雰囲気相当の表2に示すモデルガスを3.5L/分の流量で流しながら

室温から500℃まで12℃/分の速度で昇温した。昇温時におけるCH₄の浄化率を略連続的に測定し、50%浄化したときの温度（CH₄-T50）をそれぞれ求めた。結果を

表3に示す。

【0066】

* 【表2】

*

	CH ₄ (ppm)	CO (%)	NO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	N ₂
リーン定常	200	0.2	300	10	4	5	残部

【0067】

※ ※ 【表3】

	酸化物担体		貴金属	平均酸化還元電位 (V)	CH ₄ -T50 (°C)
	形態	Al以外の金属			
実施例1	中空 Al ₂ O ₃	—	Pd	-1.66	388
実施例2	中空 Al ₂ O ₃	Zn: 10mol%	Pd	-1.58	390
実施例3	中空 Al ₂ O ₃	Cr: 10mol%	Pd	-1.58	391
実施例4	中空 Al ₂ O ₃	Zr: 10mol%	Pd	-1.65	386
実施例5	中空 Al ₂ O ₃	Ti: 10mol%	Pd	-1.66	388
実施例6	中空 Al ₂ O ₃	Zr: 5mol% Ti: 5mol%	Pd	-1.65	389
実施例7	中空 Al ₂ O ₃	Ni: 10mol%	Pd	-1.53	399
実施例8	中空 Al ₂ O ₃	Fe: 10mol%	Pd	-1.55	396
実施例9	中空 Al ₂ O ₃	Co: 10mol%	Pd	-1.54	400
実施例10	中空 Al ₂ O ₃	La: 10mol%	Pd	-1.74	410
実施例11	中空 Al ₂ O ₃	La: 2mol%	Pd	-1.68	390
実施例12	中空 Al ₂ O ₃	Cu: 10mol%	Pd	-1.48	408
比較例1	中空 Al ₂ O ₃	—	Pd	-1.66	421

【0068】表3より、各実施例の触媒では CH₄-T50が 410℃以下であり、比較例1の触媒に比べてメタンの浄化活性が高いことがわかる。これは、中空状の酸化物担体を用いたことによる効果であることが明らかである。

【0069】一方、実施例どうしの比較より、酸化物担体の平均酸化還元電位Eが-1.7<E<-1.5の範囲にない実施例10と実施例12の触媒では、他の触媒に比べて CH₄-T50が高いことがわかる。つまりメタンの酸化活性には、酸化物担体の酸性度が大きく影響していることが明らかである。

【0070】また実施例10～11の触媒の結果より、Alより酸化還元電位が低いLaを添加する場合でも、2モル%以下であれば比較的良好な性能を維持していることがわかる。

【0071】さらに、実施例2～6の触媒は実施例1と

比べてメタンの酸化活性に遜色なく、Zn, Cr, Zr及びTiは、10モル%までの範囲であれば用い得ることがわかる。しかしNi, Fe, Co及びCuは、10モル%ではメタンの酸化活性が若干低下しているの、さらに含有量を低減するのが好ましいこともわかる。

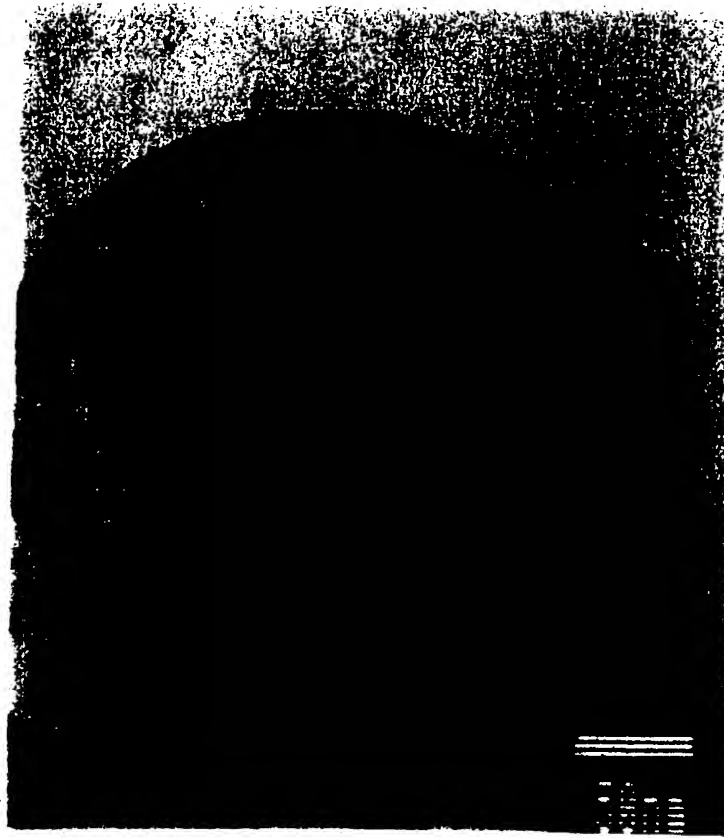
【0072】

【発明の効果】すなわち本発明の飽和炭化水素酸化用触媒によれば、低温域における飽和炭化水素の酸化活性がきわめて高く、従来は酸化分解が困難であったメタンも分解除去することができる。そして高温耐久試験後にも高い酸化活性を示し、耐久性にも優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で製造された酸化物担体の粒子構造を示すTEM写真である。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成13年3月15日（2001. 3. 15）

【手続補正1】

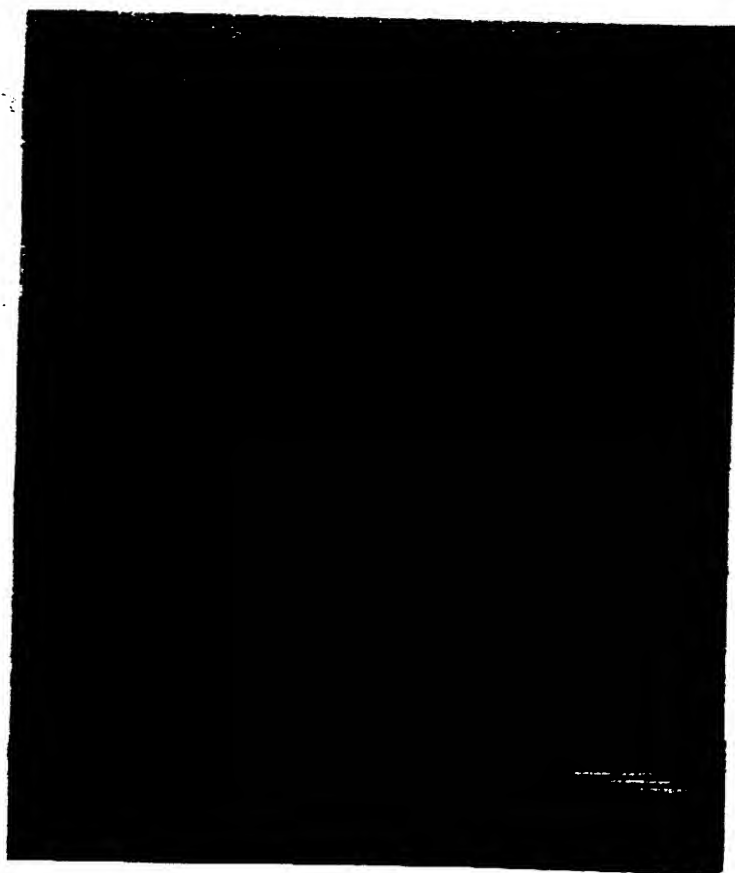
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 1 J 23/89		B 0 1 D 53/36	1 0 4 Z
35/08		B 0 1 J 23/56	3 0 1 A
35/10	3 0 1	23/64	1 0 3 A

F ターム(参考) 4D048 AA18 AB01 AB03 BA01Y
BA03X BA07X BA08X BA14Y
BA15Y BA16Y BA17Y BA18X
BA20Y BA23Y BA24Y BA25X
BA26Y BA28Y BA31X BA32Y
BA33Y BA35X BA36X BA37X
BA38X BA41X BB01 BB17
4G069 AA03 BA01A BA01B BA04A
BA04B BA05A BA05B BB02A
BB02B BB04A BB04B BC01A
BC08A BC17A BC18A BC19A
BC21A BC31A BC31B BC35A
BC35B BC36A BC38A BC42A
BC42B BC52A BC54A BC55A
BC56A BC58A BC58B BC59A
BC62A BC66A BC66B BC67A
BC67B BC68A BC68B BC72A
BC72B CA02 CA03 CA07
CA10 CA15 EB06 EB15X
EB15Y EB18X EB18Y EC02X
EC02Y EC08X EC08Y EC27
FC08